Darstellung der Nitrile von Phenolcarbonsäuren. Synthese des Phloretins. Bildung von Hydrocumarinderivaten aus Phloroglucin

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Osman Nouri
aus Konstantinopel

Tag der Promotion: 27. Mai 1918

0

Referenten:

Professor E. Fischer

Professor S. Gabriel

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0075

Einleitung.

Das in der Wurzelrinde von Obstbäumen vorkommende Phloridzin hat wegen seiner Glucosurie erregenden Wirkung das Interesse der Physiologen und Chemiker schon lange in hohem Maße in Anspruch genommen. Es läßt sich nach zwei Richtungen spalten: Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren[1] liefert es Traubenzucker und Phloretin. Bei der Einwirkung von Alkalien[2] entsteht dagegen neben Phloretinsäure ein Glucosid des Phloroglucins, das Phlorin. Dieses wurde von Emil Fischer und H. Strauß[3] aus Phloroglucin und Acetobromglucose synthetisch dargestellt. Sowohl die Synthese des Phloridzins wie der Aufbau des Phloretins scheiterten bisher an der Schwierigkeit, den Phloretinsäurerest unter Ketonbildung in das Phloroglucin einzuführen.

Ein solches Verfahren fand erst neuerdings Herr Kurt Hoesch[4], indem er Säurenitrile in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Chlorzink in ätherischer Lösung auf Phloroglucin einwirken ließ und so z. B. aus Benzonitril und Phloroglucin das Benzophloroglucin $C_6H_5 . CO . C_6H_2 (OH)_3$ erhielt. Erfolg schien es zu versprechen, eine ähnliche Reaktions-

1. H.. Schiff, Ann. d. Chem. 172, 357 (1874).
2. Cremer und Seuffert, Berichte d. D. Chem. Ges. 45, 2565 (1912).
3. Ebenda 45, 2467,
4. Berichte d. D. Chem. Ges. 48, 1122 (1915).

folge für die Darstellung des Phloretins anzuwenden. Dazu war es jedoch nötig, das noch unbekannte Nitril der Phloretinsäure (p-Oxyhydrozimtsäure) darzustellen.

Eine Prüfung der zur Verfügung stehenden Methoden ergab, daß es das Zweckmäßigste sei, vom Amid auszugehen. Das Amid der Phloretinsäure war schon von Hlasiwetz[5] beschrieben worden. Er hat es erhalten aus dem Aethylester durch wochenlanges Aufbewahren mit wässerigem Ammoniak. Dieses Verfahren ist jedoch zeitraubend und wenig ergiebig. Es erwies sich als günstiger, den Methylester darzustellen und ihn durch methylalkoholisches Ammoniak im Autoklaven in das Amid überzuführen. Vor der weiteren Umwandlung des Amids ins Nitril war es nötig, die phenolische Hydroxylgruppe zu schützen, dies gelingt recht bequem durch Acetylierung vermittels Essigsäureanhydrid in Pyrimidinlösung bei Zimmertemperatur. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieses Acetyl-Säureamid wurde das Nitril der Acetyl-Phloretinsäure, und aus diesem durch milde Verseifung das Nitril der Phloretinsäure selbst gewonnen.

Zur Darstellung des Phloretins:

Behandelt man eine trockene ätherische Lösung von Phloroglucin und Acetyl-Phloretinsäurenitril bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoff, so entsteht das Ketimidchlorid des Phloretins. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure in das besser kristallisierte Ketimidsulfat verwandelt, das durch Kochen mit Wasser verseift wurde. Es entstand ein Gemisch von Phloretin und Acetylphloretin, das durch milde alkalische Verseifung in Phloretin übergeführt werden konnte. Das so erhaltene Präparat wurde sorgfältig mit dem durch Spal-

5. Ann. d. Chem. 142, 358 (1867).

tung des Phloridzins gewonnenen natürlichen Phloretin verglichen, und der Schmelzpunkt, die Löslichkeit, und das Verhalten gegen Eisenchloridlösung und die sonstigen Eigenschaften bei beiden übereinstimmend gefunden. Wegen Mangels eines in kleinen Mengen leicht darstellbaren Derivates des Phloretins wurden die Löslichkeiten beider Präparate in Aether quantitativ bestimmt und übereinstimmend gefunden.

Das eben beschriebene Verfahren zur Bereitung des Phloretinsäurenitrils schien auch zur Darstellung von Nitrilen anderer Phenolcarbonsäuren geeignet zu sein. Darum wurden von ungesättigten Oxysäuren die p-Cumarsäure (p-Oxyzimtsäure), von Di- und Trioxysäuren die Protocatechu- und Gallussäure in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die Nitrile dieser Säuren wurden alle nach der gleichen Methode aus den zugehörigen Amiden dargestellt. Von den so erhaltenen Nitrilen war das Nitril der Protocatechusäure schon bekannt und auf verschiedenen Wegen dargestellt[6]. Es erwies sich als identisch mit dem nach dem obigen Verfahren erhaltenen Produkt.

Zur Gewinnung dieser Amide dienten je nach dem besonderen Fall verschiedene Wege. Das Amid der p-Cumarsäure wurde analog dem Amid der Phloretinsäure erhalten. Zur Darstellung des Amids der Protocatechusäure wurde das rohe Chlorid der Diacetyl-Protocatechusäure mit Ammoniak in ätherischer Lösung behandelt, und das resultierende Gemisch von Acetylamid und Amid reacetyliert. Das Gallamid wurde in der bekannten Weise[7] aus Tannin gewonnen. Seine schon von Schiff[8] durch Kochen mit Essigsäureanhydrid

6. Ewins, Journ. Chem. Soc. London, 95, 1488 (1909). K. Hoesch, Berichte d. D. Chem. Ges. 50. 466 (1917).

7. Schiff, Berichte d. D. Chem. Ges. 18. 487 (1885).

8. Schiff ebenda.

erhaltene Triacetylverbindung wurde durch das mildere Acetylierungsverfahren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur einheitlich und in besserer Ausbeute erhalten.

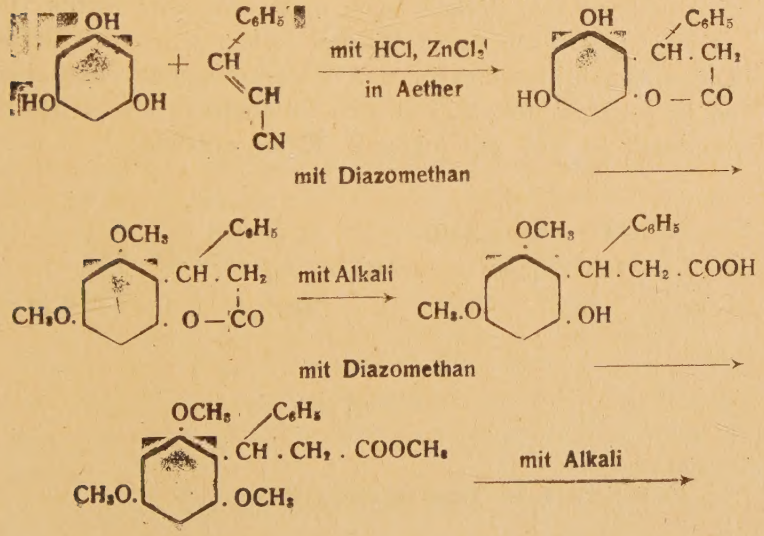
Nach dem glatten Verlauf der Phloretinsynthese durfte erwartet werden, daß in derselben Weise der Aufbau des Naringenins aus Phloroglucin und p-Cumarsäure-Nitril gelingen würde. In Wirklichkeit führte diese Reaktion zu einem Produkt von der Zusammensetzung des Naringenins, aber dieses war sowohl im Schmelzpunkt wie im Verhalten gegen Eisenchloridlösung und Alkalien und in den Löslichkeitsverhältnissen völlig verschieden sowohl vom Naringenin und ähnlichen Ketoderivaten des Phloroglucins, wie auch von dessen esterartigen Abkömmlingen, z. B. dem Cumaroylphloroglucin von A. Sonn[9]. Zuerst wurde die Ursache dieser Verschiedenheit im Vorhandensein einer Doppelbindung im betreffenden Nitril gesucht. Deswegen wurde sein nächstes verwandtes, das leicht zugängliche Zimtsäurenitril zur Prüfung herangezogen. Nach dem gleichen Verfahren wurde in guter Ausbeute ein der oben erwähnten Cumarsäureverbindung entsprechendes Zimtsäurederivat gewonnen, das nach seinem ganzen Verhalten ebenfalls weder ein Keton-, noch ein esterartiger Abkömmling des Phloroglucins war. Es gab keine Eisenchloridreaktion und wurde durch Alkalien in die Salze einer Säure verwandelt, ohne aber, wie keton- und esterartige Verbindung des Phloroglucins in Phloroglucin und eine Säure zerlegt zu werden. Versetzt man nämlich diese alkalische Lösung in der Kälte mit verdünnter Mineralsäure, so entsteht kein Niederschlag, wohl fällt aber beim Erhitzen der Lösung das Ausgangsmaterial aus.

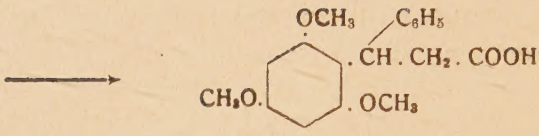
Zur Erklärung dieser Erscheinung mögen folgende Be-

9. Berichte d. D. Chem. Ges. 46—3—2, 4050 (1913).

obachtungen dienen: Behandelt man das Produkt aus Zimtnitril und Phloroglucin mit überschüssigem Diazomethan, so werden im ganzen 2 Methylgruppen aufgenommen. Der erhaltene neutrale Körper geht durch Erwärmen mit Alkali in das Salz einer Säure über, die sich durch Mineralsäure in Freiheit setzen läßt und bei erneuter Behandlung mit Diazomethan wiederum Methyl aufnimmt und in ein dickes Oel übergeht, das wahrscheinlich ein Methylester ist. Um daraus die Estergruppe wieder abzuspalten, wurde es vorsichtig mit Alkali behandelt und schließlich eine dreifach methylierte Säure erhalten. Diese zeichnet sich durch ihre schön kristallisierten, in Alkali schwer löslichen Alkalisalze aus.

Alle diese Vorgänge finden wohl am besten eine Erklärung, indem man im Ausgangsmaterial eine Laktongruppe aufnimmt, die durch das Alkali geöffnet und deren Rückbildung durch die nachfolgende Methylierung der entstandenen OH-Gruppe verhindert wird, entsprechend folgendem Schema:

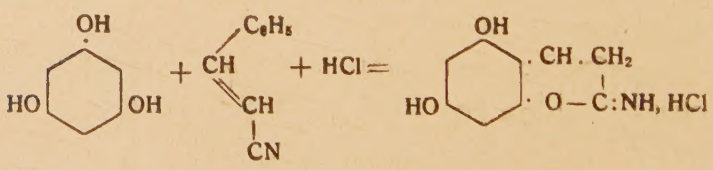




Mit dieser Erklärung sitmmt es überein, daß das Produkt aus Zimtsäure und Phloroglucin bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in ein Diacetylderivat, mit Phenylhydrazin in ein Phenylhydrazid und mit Ammoniak in ein Amid übergeführt wird.

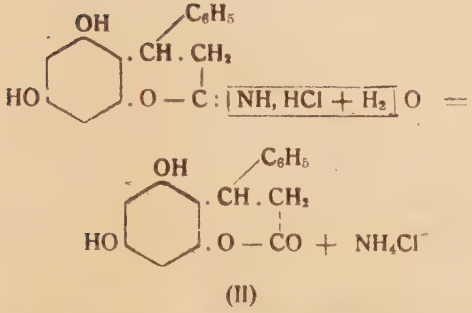
Um die eben dargelegte Auffassung weiter zu prüfen, wurde das von Konstanecki und Weber[10] beschriebene Phenylcumarin mit Natriumamalgan reduziert und so ein Hydrocumarin erhalten, das sich mit dem oben erwähnten, aus Zimtsäurenitril und Phloroglucin dargestellten Körper als übereinstimmend erwies.

Die Entstehung des Phenylhydrocumarins aus Zimtnitril erfolgt in zwei Phasen. Zuerst entsteht das Hydrochlorid einer stickstoffhaltigen Base, das allerdings nicht rein erhalten und deshalb auch nicht analysiert wurde. Da es aber sehr leicht durch Wasser zerlegt wird und hierbei Dioxyphenylhydrocumarin und Chlorammonium entstehen, so ist zu vermuten, daß es den Imidoäthern von Pinner verwandt ist und auf folgende Weise entsteht:



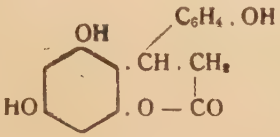
(I)

10. Berichte d. D. Chem. 26, 2906 (1893).



(II)

Aehnlich verläuft die Wechselwirkung zwischen Phloroglucin und p-Cumalsäurenitril. Es ist deshalb nötig, anzunehmen, daß das Endprodukt hier als



5, 7-Dioxy-4-p-oxyphenyl-dihydrocumarin aufzufassen ist.

Die Wechselwirkung zwischen Zimtnitril und Phloroglucin erinnert an die Kondensation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Phenolen[11] und noch mehr an die von C. Liebermann und A. Hartmann[12] beobachtete Bildung von Phenylhydrocumarin aus Zimtsäure und Phenolen. Nur geht in dem eben beschriebenen Falle die Reaktion über ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt und außerdem ist die Ausbeute erheblich besser. Auch die Benutzung von Nitrilen zur Synthese von Cumarinen ist schon bekannt, denn Bargellini und Farli-Forti[13] haben an Stelle

11. W. Königs, Berichte d. D. Chem. Ges. 23, 3145 (1890).

12, Berichte d. D. Chem. Ges. 24, 2582 (1891) —25, 957 (1892). Vergl. auch Simonis und Fildermann (die Cumarine, Berlin 1916), Entstehung von 4-Phenylhydrocumarinen aus β-Phenylhydroacrylsäure und Phenolen.

13, Chem. Zentralblatt (1911) II. 1442.

der Acylessigester einige Acylacetonitrile ($R.CO.CH_2.CN$) mit Resorcin oder Phloroglucin zu Cumarinen kombiniert. Ferner hat B. N. Ghosh[14] Acylacetonitril mit Phenolen zu Benzopyronen vereinigt und dabei Imine als Zwischenprodukte erhalten.

Der Vollständigkeit halber wurde auch Phenylpropiolsäure mit dem Phloroglucin kombiniert, aber anstelle des schwer zugänglichen Nitrils der leicht darstellbare Aethylester benutzt. Unter denselben Bedingungen wie der Benzoylessigester vereinigt er sich mit Phloroglucin zu 5, 7-dioxy-4-Phenyl-cumarin.

14. Chem. Zentralblatt (1916) II. 93.

Experimenteller Teil.

Derivate der Phloretinsäure.

Ester der Phloretinsäure.

Die zu den nachfolgenden Versuchen dienende Phloretinsäure war aus dem käuflichen Phloridzin durch Spaltung mit Barythydrat nach der Vorschrift von Cremer und Seuffert[15] dargestellt.

Der Aethylester der Säure wurde schon von Hlasiwetz aus phloretinsaurem Silber oder Kali durch Jodäthyl gewonnen und als farbloses, dickflüssiges Oel von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack beschrieben[16]. Bequemer wird er, genau so wie der Methylester, bereitet durch Kochen der alkoholischen Lösung der Phloretinsäure mit etwas Schwefelsäure. Er wurde unter vermindertem Druck destilliert und dann kristallisiert erhalten. Er siedet unter 18 mm bei 193° (korr.). Er erstarrt beim längeren Stehen oder sehr rasch beim Impfen vollständig zu einer strahlig-kristallinischen Masse und schmilzt dann bei 43—44°.

Im übrigen wurden die Beobachtungen des Entdeckers, insbesondere auch der sehr unangenehm beißende Geschmack, bestätigt.

---

15. Berichte d. D. Chem. Ges. 45, 2568.
16. Ann. d. Chem. 102, 151 (1857).

Methylester
$HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOCH$

Aehnliche Eigenschaften besitzt der Methylester. Für seine Bereitung wurden 15 g Phloretinsäure in 30 g trockenem Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g konzentrierter Schwefelsäure in der Druckflasche 4 Stunden auf 80° erhitzt. Nachdem jetzt der größere Teil des Methylalkohols auf dem Wasserbad abdestilliert war, wurde der Rückstand mit 250 ccm Wasser versetzt, die Flüssigkeit mit festem Natriumkarbonat neutralisiert und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Nach Verdampfen des Aethers wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet und bei etwa 15 mm destilliert. Ausbeute etwa 12,5 g.

Der destillierte Ester kristallisiert nach einiger Zeit spontan und sehr schnell beim Impfen. Er bildet dann zum Teil ziemlich große, dünne Tafeln.

0,1903 g Subst.: 0,4631 g CO_2, 0,1150 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,10)

Ber.: C 66,63; H 6,72.

Gef.: C 66,37; H 6,76.

Der Ester schmilzt bei 40—41° (korr.), also fast bei derselben Temperatur wie der Methylester der Methylätherphloretinsäure, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOCH_3$.[17] Er siedet unter 17 mm bei 186—187° (korr.). Er ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. In Wasser ist er sehr schwer löslich, wird aber leicht von Alkali aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung läßt er sich durch Zusatz von Petroläther und starkes Abkühlen direkt kristallisieren. Der Geruch ist sehr schwach und der Geschmack ähnlich wie beim Aethylester.

---

17. Körner und Corbetta, Berichte d. D. Chem. Ges. 7, 1732 (1874); G. Eigel, Berichte d. D. Chem. Ges. 20, 2533 (1887).

Phloretinsäure-amid
$HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH_2$

Es ist schon von Hlasiwetz unter dem Namen Phloretylaminsäure beschrieben worden. Er erhielt es in kurzen, glänzenden Prismen, die zwischen 110° und 115° schmolzen. Für seine Darstellung wird an Stelle des Aethylesters besser der Methylester benutzt.

12,5 g destillierter Methylester werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst, diese Lösung in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigt und dann im Autoklaven 20 Stunden auf 100° erhitzt, wobei der Druck ungefähr auf 25 Atm. steigen soll. Wird dann die Flüssigkeit unter vermindertem Druck aus einem Bade von etwa 40° abdestilliert, so bleibt das Amid als kristallinische Masse zurück. Sie wird mit Aether gewaschen und dann in 100 ccm warmem Essigäther gelöst. Ist diese Lösung gefärbt, so behandelt man mit Tierkohle. Wird die eingeengte Essigätherlösung mit Chloroform versetzt, so scheidet sich das Amid beim Stehen in der Kälte in langen, ziemlich starken farblosen Prismen aus. Die Ausbeute an reinem Amid betrug bei gut gelungener Operation etwa 8,5 g oder 74% der Theorie.

0,1773 g Subst. (bei 100° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getr.): 0,4241 g CO_2, 0,1052 g H_2O. — 0,1611 g Subst.: 12,0 ccm N (über 33-proz. KOH) (20°, 761 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165,10)
Ber.: C 65,41; H 6,71; N 8,49.
Gef.: C 65,24; H 6,64; N 8,56.

Der Schmelzpunkt wurde etwas höher als der von Hlasiwetz gefunden, nämlich bei 127—128° (korr.) nach geringem vorhergehenden Sintern. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und warmem Essigäther, recht schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Aus heißem Wasser, worin

es leicht löslich ist, kristallisiert es in der Kälte in millimeterlangen Prismen.

Acetyl-phloretinsäure-amid

$CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH$

Um die Amidgruppe zu schützen, hat man die Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in der Kälte ausgeführt.

5 g Phloretinsäureamid werden in 10 g trocknem Pyridin gelöst und 6 g Essigsäureanhydrid zugefügt. Die Mischung erwärmt sich nach kurzer Zeit und scheidet, besonders beim Umschütteln, bald eine dicke kristallinische Masse ab. Man läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann auf Eiswasser. Die Kristallmasse wird abfiltriert, abgepreßt und rasch aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Amids.

Für die Analyse wurde nochmals aus warmem Essigester umkristallisiert. Die im Vakuum getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0,1904 g Subst.: 0,4432 g CO_2, 0,1090 g H_2O. — 0,1635 g Subst.: 9,5 ccm N (über 33 proz. KOH) (19,5°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$ (207,11)

Ber.: C 63,73; H 6,32; N 6,77.

Gef.: C 63,48; H 6,41; N 6,69.

Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 133—134° (korr.). Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Essigäther, etwas schwerer in Xylol, viel schwerer in warmem Aether und fast unlöslich in Petroläther. Sie kristallisiert gewöhnlich in mikroskopischen, langgestreckten, dünnen Platten. Zum Unterschied von dem nicht acetylierten Amid wird sie von kaltem, verdünntem Alkali nicht aufgenommen

Acetyl-phloretinsäurenitril
$CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CN$

Das Amid wird beim gelinden Erwärmen mit Phosphorpentachlorid rasch angegriffen und in Nitril verwandelt. Aber das so gewonnene Präparat enthält eine nicht unerhebliche Menge von festgebundenem Chlor. Wahrscheinlich findet also unter dem Einfluß des Pentachlorids in geringem Maße eine Chlorierung des Benzolkerns statt. Bessere Resultate erhält man mit Phosphoroxychlorid.

5 g Acetyl-phloretinsäureamid werden mit 10 g Phosphoroxychlorid und 20 ccm trocknem Chloroform am Rückflußkühler auf dem Wasserbade etwa 15 Minuten erhitzt. Dabei geht das Amid in Lösung, und es entweicht viel Chlorwasserstoff. Die klare, farblose Flüssigkeit wird dann unter stark vermindertem Druck zuletzt bei 70—80° Badtemperatur abdestilliert, um Chloroform und Phosphoroxychlorid größtenteils zu entfernen. Der Rückstand wird mit Eis versetzt und 1—2 Stunden damit unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen, um die noch vorhandenen Phosphorchloride zu zerstören. Das abgeschiedene dicke Oel wird dann ausgeäthert, die abgehobene ätherische Lösung erst mit einer wässrigen Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, um alle Säuren zu entfernen, schließlich mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Aethers der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0,25—0,30 mm Druck ging der allergrößte Teil des Nitrils bei einer Badtemperatur von 170—175° als farbloses, dickes Oel über. Ausbeute 60—70% des angewandten Amids.

0,1698 g Subst.: 0,4336 g CO_2, 0,0910 g H_2O. — 0,1631 g Subst.: 10,8 ccm N (über 33 proz. KOH) (21°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$ (189,10)

Ber.: C 69,80; H 5,86; N 7,40.

Gef.: C 69,64; H 6,00; N 7,58.

Phloretinsäurenitril
$HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CN$

Die Verseifung der Acetylverbindung geht außerordentlich leicht in wässrig-alkoholischer Lösung durch Alkali vonstatten.

1 g wird in 2,5 ccm Alkohol gelöst, stark abgekühlt und vorsichtig mit 0,9 ccm 10 n-Natronlauge allmählich versetzt, wobei es zweckmäßig ist, etwas Eis der Mischung zuzusetzen. Es tritt bald klare Lösung und der Geruch nach Essigäther ein. Man fügt noch etwa 2 ccm Wasser zu und läßt ¾ Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Schicht mit einer verdünnten Lösung von Bicarbonat gewaschen und verdampft. Der erst ölige Rückstand erstarrt im Exsiccator nach einiger Zeit kristallinisch. Ausbeute 75—80% der Theorie. Zur Reinigung wurde aus der 40fachen Menge heißem Wasser umgelöst. Das beim Erkalten ausfallende Oel kristallisiert nach dem Impfen ziemlich rasch in feinen, farblosen Prismen.

0,1009 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0,2708 g CO_2, 0,0572 g H_2O.

C_9H_9ON (147,08)

Ber.: C 73,43; H 6,17.

Gef.: C 73,20; H 6,34.

Das Nitril schmilzt bei 58—59°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigäther und warmem Benzol, dagegen recht schwer in kaltem Petroläther. In Alkalien ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung.

Künstliche Darstellung des Phloretins.

Eine Lösung von 2 g Phloroglucin und 3 g Acetylphloretinsäurenitril in 10 ccm trocknem Aether wurde mit 0,7 g trocknem, gepulvertem Chlorzink versetzt, eine Zeitlang geschüttelt, dann in einer Kältemischung gekühlt und ein langsamer Strom von gut getrocknetem Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach ½ Stunde war die Flüssigkeit fast klar und hell gelbrot. Nach ¾ Stunden war sie völlig klar und mit Salzsäure gesättigt. Sie blieb im locker verschlossenen Gefäß noch 2½ Stunden in der Kältemischung und dann über Nacht in Eis verpackt. Sie hatte sich dann in zwei Schichten geteilt. Bei Zimmertemperatur entwich viel Salzsäure, und die untere Schicht wurde teilweise fest. Sie wurde langsam mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei viel Salzsäure entwich, dann die ätherische Schicht abgegossen und der zähe, sirupöse Rückstand mit soviel verdünnter Schwefelsäure (fünffach normal) übergossen, daß im ganzen 18 ccm verbraucht waren. Beim gelinden Erwärmen der Mischung trat klare Lösung ein, der größte Teil des vorhandenen Aethers ging weg, und beim Erkalten erstarrte die dunkelrote Flüssigkeit zu einem dicken, gelblich gefärbten Kristallbrei, der nach guter Kühlung abgesaugt und sehr stark abgepreßt 3,2 g wog. Er wurde fein zerrieben, sorgfältig mit Aether ausgelaugt und bildete dann eine gelbliche, kristallinische Masse. Ausbeute 2,9 g. Aus der schwefelsauren Mutterlauge wurde beim längeren Stehen eine zweite Kristallisation erhalten (0,25 g).

Die oben erwähnte abgegossene ätherische Lösung gab beim Verdunsten des Aethers und Behandlung mit Schwefelsäure eine zweite Kristallisation des Salzes, dessen Menge nach Umkristallisieren aus verdünnter Schwefelsäure 0,37 g betrug. Gesamtausbeute also 3,52 g Ketimidsulfat oder ungefähr 60% der Theorie.

Ein Teil des Salzes wurde in der 25fachen Menge einer 10prozentigen Schwefelsäure durch kurzes Erhitzen gelöst. Aus der schwach gelben Lösung fielen beim Erkalten sofort hübsche, mikroskopische, ziemlich dicke Prismen, die zuweilen wie Tafeln aussahen, aber wiederum schwach gelb gefärbt waren. Analysiert wurde das Sulfat nicht. Es entspricht aber zweifellos den von Hoesch untersuchten Ketimidsulfaten.

Die Hauptmenge des Salzes (1,85 g) wurde in 20 ccm Wasser gelöst und die ziemlich stark gelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt. Schon nach 15 Minuten war ein starker kristallinischer Niederschlag entstanden. Nach 1 Stunde wurde der dicke Niederschlag abgesaugt und mit Wasser sorgfältig gewaschen. Er hatte eine schwache, etwas ins Rötliche spielende gelbe Farbe. Ausbeute 1,5 g. Dieses Präparat ist wahrscheinlich ein Gemisch von Phloretin mit seinem Acetylderivat; denn die analytischen Werte liegen in der Mitte zwischen den Formeln des Phloretins. $C_{15}H_{14}O_5$, und der Acetylverbindung $C_{17}H_{16}O_6$.

0,1882 g Subst.: 0,4489 g CO_2, 0,0882 g H_2O.

Gef.: C 65,05; H 5,24.

Ferner hatten die aus heißem, verdünntem Alkohol erhaltenen Kristalle das Aussehen eines Gemisches. Zur völligen Abspaltung des Acetyls wurde deshalb das Präparat bei Abschluß der Luft in 20 ccm n-Natronlauge (mehr als 3 Mol.) gelöst, die gelbrote Flüssigkeit eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und erwärmt, bis der anfangs sehr feine, fast schleimige Niederschlag dichter geworden war. Er wurde heiß abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann in 20 ccm warmem Alkohol gelöst, die gleiche Menge heißes Wasser hinzugefügt, und die gelbrote Flüssigkeit zweimal kurze Zeit mit Tierkohle gekocht, bis sie entfärbt war. Als das Filtrat mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt war, schied

sich beim Erkalten eine farblose Masse ab, die aus sehr feinen, langen, stark gebogenen Nadeln bestand. Nach dem Trocknen zeigte das farblose Präparat nur noch einen eben wahrnehmbaren Stich ins Rosa.

Für die Analyse war bei 100° und geringem Druck getrocknet.

0,1997 g Subst.: 0,4808 g CO_2, 0,0960 g H_2O. — 0,1545 g Subst.: 0,3705 g CO_2, 0,0717 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_5$ (274,11)

Ber.: C 65,67; H 5,15.

Gef.: C 65,66; 65,40; H 5,38; 5,19.

Es wurde sorgfältig mit Phloretin, das aus Phloridzin hergestellt war, verglichen und kein Unterschied beobachtet. Im Capillarrohr zu gleicher Zeit erhitzt, färbten sich beide Präparate von etwa 230° an und schmolzen dann je nach der Art des Erhitzens nicht konstant und unter starker Zersetzung, aber ganz übereinstimmend zwischen 257° und 264° (korr. 264° und 271°). Auch die größe Löslichkeit in Aceton und Alkohol war bei beiden Präparaten vorhanden. Bei Aether wurde sie quantitativ bestimmt.

Zu dem Zweck wurden 0,3 g fein gepulverte, trockene Substanz mit 30 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Aether 6 Stunden bei 21° auf der Maschine geschüttelt, rasch filtriert und die gewogene Lösung verdunstet. Es ergab sich, daß 100 g trockner Aether

beim natürlichen Phloretin 0,78 g,

„ künstlichen Produkt 0,81 g lösten.

Beide Präparate waren ferner sehr schwer löslich in warmem Chloroform und Benzol und ziemlich leicht in heißem Eisessig. Ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine starke rotviolette Farbe, und in der gelben ammoniakalischen Lösung entstand durch überschüssiges Silbernitrat ein amorpher, anfangs farbloser Niederschlag, der sich aber bald färbte und beim Erwärmen sofort schwarz wurde.

Leider gibt das Phloretin kein charakteristisches, in kleiner Menge leicht darstellbares Derivat. Man hat sich deshalb mit obigen Beobachtungen begnügen müssen, ist aber zu der Ueberzeugung gekommen, daß das künstliche Produkt mit dem aus Phloridzin erhaltenen Phloretin identisch ist.

Derivate der p-Cumarsäure.

Zur Bereitung des schon bekannten Methylesters[18] wurden 20 g p-Cumarsäure mit 50 g Methylalkohol und 5 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden in einer Druckflasche auf 75—80° erhitzt, dann mit 150 ccm Wasser versetzt und auf 0° abgekühlt. Dabei fiel der Ester kristallinisch aus; er wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute an reinem Ester 18 g oder 83% der Theorie. (Gef.: C 67,34; H 5,81.)

Schmelzpunkt 139—140° (korr.), also 2° höher als Zincke fand. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther, sehr leicht in Aceton, schwer in Petroläther.

p-Cumarsäureamid

$HO.C_6H_4.CH:CH.CO.NH_2$

20 g p-Cumarsäure-methylester wurden in 200 ccm trockenem Methylalkohol gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt, mit trockenem Ammoniak gesättigt und im Autoklaven 40 Stunden auf 100—105° erhitzt. Beim Verdampfen

18. H. Meyer, Monatsheft f. Chem. 22, 433 (1901), Zincke, Ann. d. Chem. 322, 224 (1902).

der Lösung blieb das Amid kristallinisch zurück. Es wurde mit warmem Aether ausgelaugt, um unveränderten Ester zu entfernen, und der Rückstand aus wenig heißem Wasser umkristallisiert, wobei mikroskopische rhombenähnliche Blättchen entstehen. Ausbeute 14 g oder 76% der Theorie. Zur völligen Reinigung ist nochmalige Kristallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle nötig.

0,1364 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3319 g CO_2, 0,0670 g H_2O. — 0,1248 g Subst.: 9,4 ccm N (über 33 proz. KOH) (18°, 752 mm).

$C_9H_9O_2N$ (163,08)

Ber.: C 66,23; H 5,56; N 8,59.

Gef.: C 66,36; H 5,50; N 8,63.

Es schmilzt bei 193—194° (korr.) zu einer hellgelben Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in Aether, Benzol, Petroläther.

Acetyl-p-cumarsäureamid
$CH_3 . CO . O . C_6H_4 . CH : CH . CO . NH_2$

5 g p-Cumarsäureamid werden in 10 g trockenem Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und allmählich unter Umschütteln 6 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Dabei scheidet sich ein dicker Kristallbrei ab. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in Eiswasser gegossen, abgesaugt und scharf gepreßt. Ausbeute 5,2 g oder etwa 80% der Theorie. Zur Reinigung wird aus wenig verdünntem Alkohol oder heißem Essigester umkristallisiert, wobei viereckige, oft sternförmig angeordnete Platten entstehen.

0,1469 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3466 g CO_2 0,0714 g H_2O. — 0,1545 g Subst.: 9,1 ccm N (über 33 proz. KOH) (16°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$ (205,10)

Ber.: C 64,36; H 5,40; N 6,83.
Gef.: C 64,35; H 5,44; N 6,88.

Schmelzpunkt 189—191° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Essigester und Chloroform. Schwerer in heißem Wasser, in Aether und in Benzol. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge nur langsam unter Verseifung gelöst. Die wässrige Lösung entfärbt Brom.

Acetyl-p-cumarinsäurenitril
$CH_3 . CO . O . C_6H_4 . CH : CH . CN$

5 g Acetyl-p-cumarsäureamid werden mit etwa der vierfachen Menge Phosphoroxychlorid 10 Minuten in einem Bade von 70—72° unter Umschütteln erhitzt, wobei eine gelbe, klare Lösung und Salzsäure entweicht. Man verjagt dann unter stark vermindertem Druck den größten Teil des Phosphoroxychlorids, versetzt den teilweise kristallinischen Rückstand mit Eiswasser, läßt unter öfterem Schütteln eine Stunde stehen, wäscht dann das kristallinisch ausgeschiedene Nitril mit Bicarbonatlösung und nach dem Absaugen mit wenig kaltem Wasser. Ausbeute etwa 4,2 g oder 92% der Theorie. Zur Reinigung wird aus heißem, verdünntem Alkohol umgelöst, wobei farblose, lange Prismen entstehen.

0,1582 g Subst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0,4088 g CO_2, 0,0673 g H_2O. — 0,1247 g Subst.: 8,15 ccm N (über 33proz. KOH) (17°, 761 mm).

$C_{11}H_9O_2N$ (187,08)
Ber.: C 70,56; H 4,85; N 7,49.
Gef.: C 70,47; H 4,76; N 7,61.

Schmelzpunkt 117—118° (korr.). Leicht löslich in Essigester und heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton und Chloroform, viel schwerer in Aether und heißem Wasser, recht

schwer in Petroläther. Die acetonische Lösung reduziert Permanganat in der Kälte sofort.

p-Cumarsäure-nitril
$HO.C_6H_4.CH:CH.CN$

5 g Acetylverbindung werden in 20 ccm heißem Alkohol gelöst, rasch abgekühlt und mit 18 ccm 2-n-Natronlauge versetzt. Beim Schütteln geht der Niederschlag bald wieder in Lösung. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Verseifung beendet. Jetzt wird mit Wasser verdünnt, angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Beim Verdampfen des Aethers bleibt das Nitril kristallinisch zurück. Es wird aus heißem Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2,6 g oder 67% der Theorie. Das Präparat ist gewöhnlich ganz schwach gelblich gefärbt. Man erhält es farblos durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Tierkohle.

0,1474 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,4020 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,1401 g Subst.: 11,4 ccm N (über 33 proz. KOH) (19°, 767 mm).

C_9H_7ON (145,06)

Ber.: C 74,45; H 4,86; N 9,66.

Gef.: C 74,38; H 4,81; N 9,47.

Schmelzpunkt 138—139° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton, Aether und heißem Benzol, ziemlich schwer in heißem Wasser und sehr schwer in Petroläther. Es kristallisiert gewöhnlich in schief abgeschnittenen langen Prismen. Die wässrige alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach grünblaue Färbung. Die Lösung in 50 prozentiger Essigsäure entfärbt sofort Bromwasser und gibt dabei einen farblosen Niederschlag.

Derivate der Protocatechusäure.

Diacetyl-protocatechusäure
$(CH_3.CO.O)_2.C_6H_3.COOH$

Sie ist schon sehr kurz von Herzig[19] beschrieben worden. Er unterläßt leider jegliche Angaben über Darstellungsmethode und Eigenschaften seines Präparates.

Für ihre Darstellung wurden 10 g getrocknete Protocatechusäure in 50 g Essigsäure-anhydrid eingetragen und 2 g wasserfreies Chlorzink zugesetzt. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Flüssigkeit und es entstand eine klare Lösung, die noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit in 200 ccm Eiswasser eingegossen. Das ölartig abgeschiedene Acetylderivat geht bei 12stündigem Stehen in eine kristallinische feste Masse über. Sie wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 14,5 g.

Aus heißem Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert, schmolz das Präparat bei 161—162° (korr.). Es kristallisiert in mykroskopischen, unregelmäßigen, verwachsenen schmalen Plättchen und gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Es löst sich leicht in heißem Chloroform, heißem Alkohol, heißem Essigester, in Aceton, ziemlich leicht in heißem Wasser, in heißem Xylol, ziemlich schwer in heißem Benzol, heißem Aether und sehr schwer in Petroläther.

0,1342 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,2724 g CO_2, 0,0523 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_6$ (238,08)
Ber.: C 55,44; H 4,23.
Gef.: C 55,36; H 4,36.

19. Monatshefte f. Chem. 6, 872 (1885).

Diacetyl-protocatechusäureamid
$(CH_3.CO.O)_2.C_6H_3.CONH_2$

15 g Diacetyl-protocatechusäure und 13,5 g gepulvertes Phosphorpentachlorid wurden mit 15 ccm trockenem Chloroform übergossen. Dabei erwärmt sich die Masse und geht unter starker Salzsäureentwicklung in eine klare Lösung über. Sie wurde nach 5 Minuten unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt, und die sehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit unter vermindertem Druck bei 70—80° Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand, der beim Stehen erstarrt, wurde in 40 ccm trockenem Aether gelöst, abfiltriert, unter Durchleiten eines trockenen Ammoniakstromes zu 200 ccm mit Ammoniak gesättigtem und mit Kältemischung abgekühltem Aether langsam zugetropft. Dabei schied sich sofort eine weiße Kristallmasse ab. Sie wurde abgesaugt und aus 50 ccm heißem Wasser umkristallisiert, abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 4,9 g. Das Präparat war ein Gemisch von Amid und Acetylamid.

10 g Rohprodukt des Gemisches von Amid und Acetylamid wurden in 27 g Pyridin gelöst, unter Eiskühlung allmählich mit 17 g Essigsäureanhydrid versetzt und bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit 150 ccm Aether versetzt, mit Eis abgekühlt und langsam 100 ccm Petroläther (70—75°) zugegeben. Dabei fiel das Diacetylamid gut kristallinisch aus. Es wurde abgesaugt und scharf abgepreßt. Ausbeute: 11,2 g. Beim nochmaligen Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden mikroskopische, gekreuzte lange Nadeln erhalten.

Das Diacetyl-protocatechuamid schmilzt bei 141° (korr.). Es löst sich leicht in Aceton, heißem Wasser, heißem Alkohol, heißem Chloroform, heißem Essigester, ziemlich

schwer in heißem Benzol und sehr schwer in Aether und Petroläther.

0,1494 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3039 g CO_2, 0,0640 g H_2O. — 0,1513 g Subst.: 7,95 ccm N (über 33 proz. KOH) (17°, 749 mm).

$C_{11}H_{11}O_5N$ (237,1)

Ber.: C 55,67; H 4,68; N 5,91.

Gef.: C 55,48; H 4,79; N 6,08.

Diacetyl-protocatechusäurenitril $(CH_3.CO.O)_2.C_6H_3.CN$

5 g Diacetyl-protocatechusäureamid und 20 g Phosphoroxychlorid wurden 5 Minuten am Rückflußkühler gelinde gekocht. Nach kurzer Zeit hört die starke Salzsäureentwicklung auf, und die Lösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Der Ueberschuß an Phosphoroxychlorid wurde unter vermindertem Druck bei 70—80° abdestilliert, der Rückstand in Eiswasser gegossen und 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Er wurde abgesaugt, mit Bicarbonatlösung und endlich mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 3,2 g oder 71% der Theorie.

Der aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkristallisierte Körper zeigte unter dem Mikroskop sehr lange Nadeln. Sie schmelzen bei 85—86° (korr.). Das Diacetyl-protocatechusäurenitril löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, leicht in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in Petroläther. Es gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 78° im Vakuum getrocknet, wobei sie nicht an Gewicht verlor.

0,1489 g Subst.: 0,3287 g CO_2, 0,0562 g H_2O. — 0,1535 g Subst.: 8,5 ccm N (über 33 proz. KOH) (17°, 765 mm).

$C_{11}H_9O_4N$ (219,08)
Ber.: C 60,25; H 4,14; N 6,39.
Gef.: C 60,21; H 4,22; N 6,48.

Protocatechusäurenitril
$(HO)_2 . C_6H_3 . CN$

5 g Diacetylprotocatechusäurenitril wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes und Eiskühlung allmählich 25 ccm n-NaOH zugefügt und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde mit 25 ccm n-Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Der ätherische Auszug wurde mit Bicarbonatlösung gewaschen und dann verdunstet. Ausbeute 2,2 g oder 68% der Theorie. (Gef.: C 62,11; H 3,85.)

Das so erhaltene Präparat erwies sich nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem von A. G. Ewins[20] aus 3, 4-Carboxyl-dioxybenzonitril und dem von K. Hoesch[21] aus Protocatechu-aldoxin erhaltenen Körper.

Derivate der Gallussäure.

Triacetyl-gallamid
$(CH_3 . CO . O)_3C_6H_2 . CO . NH_2$

Die Substanz ist zuerst von Schiff und Pons[22] aus Gallamid und Essigsäureanhydrid, aber mit recht schlechter Ausbeute gewonnen worden. Nach Marx[23] entsteht dabei

20. Journ. Chem. Soc. London 95, 1488 (1909).
21. Berichte d. D. Chem. Ges. 50, 466 (1917).
22. Berichte d. Chem. Ges. 18, 487 (1885).
23. Ann. d. Chem. 263, 256 (1891).

ein Gemisch von Tetracetyl- und Triacetylgallamid, und die Menge des letzteren betrug bei seinen Versuchen nur 20% der Theorie. Viel leichter und mit guter Ausbeute entsteht das Triacetylderivat durch Behandlung von Gallamid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid.

20 g getrocknetes Gallamid werden in 45 g trockenem Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt, und 45 g Essigsäureanhydrid in mehreren Portionen unter Schütteln und Kühlen zugesetzt. Das Gemisch bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur, wird dann mit 400 ccm Aether verdünnt und langsam 300 ccm Petroläther unter gleichzeitiger Eiskühlung zugegeben. Dabei fällt das Triacetylgallamid kristallinisch aus. Es wird nach einigem Stehen angesaugt. Ausbeute 29,5 g oder 85% der Theorie. Zur Reinigung wird es aus heißem Wasser umkristallisiert.

0,2011 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3906 g CO_2, 0,0820 g H_2O. — 0,1658 g Subst.: 7,0 ccm N (über 33 proz. KOH) (20°, 766 mm).

$C_{13}H_{13}O_7N$ (295,11)

Ber.: C 52,86; H 4,44; N 4,75.

Gef.: C 52,97; H 4,56; N 4,89.

Triacetyl-gallussäurenitril
$(H_3C.CO.O)_3C_6H_2.CN$

5 g Triacetylgallamid werden mit 20 g Phosphoroxychlorid 15 Minuten im Bad von 75—80° erhitzt. Dabei erfolgt rasch klare Lösung, die gegen Schluß schwach gelbbraun wird. Dann wird das Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Druck abdestilliert und der teilweise kristallinische Rückstand mit Eiswasser geschüttelt, bis auch das erst ausgeschiedene Oel kristallinisch geworden ist. Man schüttelt nun mit Natriumbicarbonatlösung, saugt ab, wäscht mit Wasser und mit wenig Aether, wobei es farblos wird.

Zur Analyse wurde aus warmem 70prozentigem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute an reiner Substanz 3,1 g oder 66% der Theorie.

0,1412 g Subst.: 0,2921 g CO_2, 0,0516 g H_2O. — 0,1422 g Subst.: 6,4 ccm N (über 33proz. KOH) (21,5°, 766 mm).

$C_{13}H_{11}O_6N$ (277,10)

Ber.: C 56,30; H 4,00; N 5,06.

Gef.: C 56,42; H 4,09; N 5,18.

Schmelzpunkt 129—130° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, warmem Alkohol und warmem Benzol, etwas schwerer in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Aether. Kristallisiert meist in mikroskopischen, langen Nädelchen oder Prismen. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Gallussäure-nitril (oder Gallonitril) $(HO)_3 . C_6H_2 . CN$

5 g Triacetylgallussäurenitril werden in 25 ccm Alkohol suspendiert, auf 0° abgekühlt und im Stickstoffstrom allmählich 35 ccm 2 n-Natronlauge zugefügt. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung, die in einer Stickstoffatmosphäre noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann wieder unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert wird, wobei Natriumsulfat ausfallen kann. Man extrahiert nun mit Aether, wäscht den ätherischen Auszug mit wenig kalter Bicarbonatlösung und läßt verdunsten. Das kristallinisch zurückbleibende Nitril wird aus etwa 70 Teilen heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2,25 g oder 74% der Theorie.

Die farblosen, sehr langen Nadeln enthalten im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Wasser.

0,1584 g verloren bei 80° im Hochvakuum 0,0168 g; 0,1922 g verloren 0,0208 g.

$C_7H_5O_3N + H_2O$ (169,07)

Ber.: H_2O 10,66.

Gef.: H_2O 10,63, 10,82.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0,1416 g Subst.: 0,2882 g CO_2, 0,0441 g H_2O. — 0,1391 g Subst.: 11,35 ccm N (über 33 proz. KOH) (19°, 758 mm).

$C_7H_5O_3N$ (151,05)

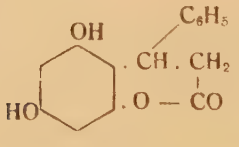
Ber.: C 55,61; H 3,34; N 9,28.

Gef.: C 55,51; H 3,49; N 9,39.

Das Gallonitril schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 223° (korr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, etwas schwerer in Aether und Alkohol und recht schwer in Chloroform. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid ein tief-blauviolette Färbung.

Hydrocumarin-Derivate.

5,7-Dioxyd 2-phenyl-hydrocumarin



Die Vereinigung des Zimtnitrils mit dem Phloroglucin wird schon durch Salzsäure allein bewirkt. Aber die Ausbeute ist besser bei gleichzeitiger Anwendung von Chlorzink.

5 g Nitril und 6,5 g (1,3 Mol.) trocknes Phloroglucin werden in 25 ccm trocknem Aether gelöst, nach Zusatz von 1,5 g gepulvertem, trocknem Zinkchlorid in einer Kältemischung gekühlt und ein langsamer Strom von trocknem

Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelblich und scheidet meist schon nach 1 Stunde einen kristallinischen Niederschlag ab. Zuweilen kommt der Niederschlag erst nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur. Man läßt auf alle Fälle über Nacht geschützt vor Feuchtigkeit stehen, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht wiederholt mit Aether.

Diese schwachgelbe körnige Masse besteht zum Teil aus dem Hydrochlorid einer stickstoffhaltigen Base, für dessen Reinigung durch Kristallisation wurde kein passendes Lösungsmittel gefunden, weshalb auch die Analyse unterblieb. Durch Wasser wird es sehr leicht in Chlorammonium und das Hydrocumarinderivat zerlegt.

Der gesamte abgepreßte und flüchtig getrocknete Niederschlag wurde deshalb mit 30 ccm Wasser auf dem Wasserbade etwa 3/4 Stunden erhitzt, wobei nur teilweise Lösung erfolgte. Nach dem völligen Abkühlen auf 0° wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat enthielt viel Chlorammonium. Das Rohprodukt wurde in 125 ccm heißem Aether gelöst, mit wenig Tierkohle gekocht, das Filtrat mit 75 ccm Benzol versetzt und langsam verdunstet. Dabei fiel das reine Produkt in farblosen, feinen Nadeln. Ausbeute etwa 9 g oder 90% der Theorie berechnet auf Nitril.

0,1340 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3460 g CO_2, 0,0561 g H_2O. — 0,2514 g Subst.: 0,6489 g CO_2, 0,1115 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256,10)

Ber.: C 70,28; H 4,72.
Gef.: C 70,42; H 4,68.
Gef.: C 70,39; H 4,96.

Die Substanz schmilzt bei 211° (korr.), löst sich sehr leicht in Aceton, Essigäther, auch leicht in Alkohol und warmem Aether, schwer in Chloroform, Benzol und Petrol-

äther. In heißem Wasser ist sie ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, leicht wird sie von kalten Alkalien aufgenommen und aus der nicht zu verdünnten Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung.

Diacetylverbindung.

Uebergießt man 2 g Substanz mit 8 g Essigsäureanhydrid und fügt 2 g geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat zu, so tritt beim Umschütteln mäßige Erwärmung und teilweise Lösung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Die nach dem Erkalten teilweise kristallinische Masse wird mit Eiswasser verrieben, wobei das anfangs ölig ausgeschiedene Produkt allmählich fest und kristallinisch wird. Ausbeute nach dem Absaugen, Waschen und Abpressen 2,6 g. Es wurde aus 40 ccm heißem Alkohol umkristallisiert.

0,1459 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3590 g CO_2, 0,0630 g H_2O.

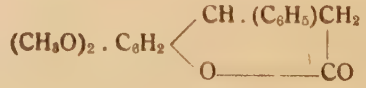
$C_{19}H_{16}O_6$ (340,13)

Ber.: C 67,03; H 4,74.

Gef.: C 67,11; H 4,83.

Es kristallisiert meist in farblosen Prismen, schmilzt bei 147—148° (korr.), löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Essigäther und heißem Benzol, ziemlich leicht in Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Aether und sehr schwer in Petroläther.

5,7-Dimethoxy-4-phenyl-hydrocumarin



Es entsteht aus dem Dioxy-phenyl-hydrocumarin durch Behandlung mit Diazomethan. 6 g werden in 30 ccm trocknem Aceton gelöst, in Kältemischung gekühlt und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 20 ccm Nitrosomethyl-urethan) versetzt. Wenn die Mischung über Nacht aufbewahrt wird, so bilden sich manchmal zentimeterlange, meist zentrisch angeordnete Nadeln. Der Rest der Dimethylverbindung bleibt beim Verdunsten des Aethers unter vermindertem Druck als farblose, kristallinische Masse. Das ganze wurde aus 80 ccm heißem Alkohol umkristallisiert, wobei lange Nadeln oder kurze, ziemlich dicke Prismen entstehen.

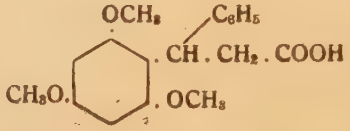
0,1560 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,4110 g CO_2, 0,0812 g H_2O. — 0,1538 g Subst.: 0,4060 g CO_2, 0,0793 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$ (284,13)
Ber.: C 71,80; H 5,68.
Gef.: C 71,85; H 5,82.
Gef.: C 72,00; H 5,77.

Schmelzpunkt 131—132° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, schwerer in Aether, sehr schwer in Petroläther und heißem Wasser. Die Lösung in verdünntem Alkohol reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, ebenso in kalten Alkalien. Von heißem Alkali wird es langsam gelöst; viel rascher geht die Lösung vonstatten bei Zusatz von Alkohol. Dabei entsteht das in Wasser leicht lösliche Salz einer Säure, die sich nach dem Ansäuern ausäthern läßt. Sie reagiert stark sauer und wird schon beim Umkristallisieren in das Lacton (Hydrocumarin) zurückverwandelt. Sie ist offenbar die dem Cumarin entsprechende 2-Oxy-4, 6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure. Durch Diazomethan wird sie in ein alkaliunlösliches Oel verwandelt, aus

dem durch Verseifung eine gut kristallisierende Säure entsteht, die als 2, 4, 6-Trimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure betrachtet wird.

2.4.6-Trimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure.



Um diese zu bereiten, wurden 2 g Dimethoxy-phenyl-hydrocumarin in 25 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 20 ccm n-Natronlauge versetzt und 15 Minuten gekocht, dann mit Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert, sofort ausgeäthert und die abgehobene ätherische Flüssigkeit in eine stark abgekühlte ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde dann unter vermindertem Druck verdampft. Der dickflüssige Rückstand ist wahrscheinlich der Methylester der Trimethoxyphenyl-hydrozimtsäure. 2 g davon wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm 10-n-Natronlauge versetzt, kurze Zeit gekocht und dann der Alkohol verdampft. Der kristallinische Rückstand war das Natriumsalz der Säure, das durch seine geringe Löslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge ausgezeichnet ist und aus der heißen Lösung rasch in silberglänzenden, feinen Blättchen kristallisiert. Aehnlich verhält sich das Kaliumsalz. Die aus dem Natriumsalz freigemachte Säure kristallisiert aus der nicht zu verdünnten ätherischen Lösung in ziemlich großen, dicken Säulen oder Tafeln. Ausbeute 1,2 g oder 54% der Theorie. Durch nochmalige Kristallisation aus Aether wird die Säure ganz farblos erhalten. Die Reinigung kann aber auch von vornherein durch das Natriumsalz geschehen.

0,1459 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3647 g CO_2, 0,0851 g H_2O.

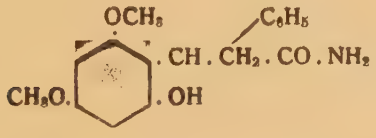
$C_{18}H_{20}O_5$ (316,16)

Ber.: C 68,32; H 6,38.

Gef.: C 68,17; H 6,53.

Schmelzpunkt 156—157° (korr.). Die Säure ist selbst in heißem Wasser schwer löslich, wird aber leicht von Alkalien oder Alkalicarbonat aufgenommen. Bemerkenswert ist die geringe Löslichkeit der Alkalisalze in überschüssiger kalter Lauge. Die Säure löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Benzol, recht schwer in Petroläther. In heißem Aether sind namentlich die großen Kristalle ziemlich schwer löslich.

Amid der 2-Oxy-4,6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure.



Die Umwandlung des Hydrocumarins in Amid geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn man in die alkoholische Lösung Ammoniakgas einleitet. Aber die Reaktion erfolgt recht langsam, und das Produkt ist leicht durch unverändertes Hydrocumarin verunreinigt. Diese Gefahr wird vermieden, wenn die Umwandlung in methylalkoholischer Lösung bei hoher Temperatur bewerkstelligt wird.

Zu dem Zweck wurde 1 g feingepulvertes Dimethoxyphenyl-hydrocumarin mit 15 ccm Methylalkohol übergossen und in einer Kältemischung mit Ammoniakgas gesättigt, wo-

bei klare Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde jetzt im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 50—60° erhitzt, wobei sie sich rot färbte. Als dann das Ammoniak und der größere Teil des Methylalkohols verdampft wurde, fiel das gebildete Amid als farbloses Pulver aus. Ausbeute 1 g oder 94% der Theorie. Das Amid ist in fast allen Solventien schwer löslich. Zur völligen Reinigung wurde es in 15 ccm heißem Aceton unter Zusatz von wenig wässrigem Ammoniak gelöst und diese Flüssigkeit sofort in etwa 60 ccm kaltes Wasser gegossen. Beim Stehen fiel das Amid zum allergrößten Teil wieder kristallinisch und farblos aus.

0,1493 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3708 g CO_2, 0,0856 g H_2O. — 0,1606 g Subst.: 6,75 ccm N (über 33 proz. KOH) (15°, 747 mm).

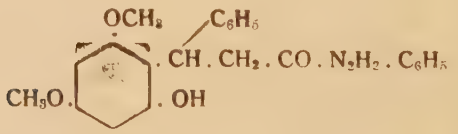
$C_{17}H_{19}O_4N$ (301,16)

Ber.: C 67,74; H 6,36; N 4,65.

Gef.: C 67,73; H 6,42; N 4,84.

Das Amid schmilzt bei 185—186° unter starker Gasentwicklung. Wie erwähnt ist es in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich, ebenso in Wasser. Dagegen wird es von heißen Alkalien leicht unter Zersetzung aufgenommen.

Phenylhydrazid der 2-Oxy-4,6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure.



Wird 1 g Dimethoxy-phenylhydrocumarin mit 2,5 g Phenylhydrazin im Wasserbad erhitzt, so löst es sich rasch

und nach 2 Stunden ist die Umwandlung vollständig. Man löst nun in 25 ccm Aether und läßt am besten nach Einimpfung eines Kristalls bei 0° stehen. Dabei fällt das Phenylhydrazid als farblose kristallinische Masse aus. Ausbeute 1,15 g oder 83% der Theorie. Es wurde aus heißem Essigäther und für die Analyse nochmals aus heißem verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0,1394 g Subst. (im Hochvakuum bei 80° getr.): 0,3602 g CO_2, 0,0793 g H_2O. — 0,1276 g Subst.: 0,3294 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1495 g Subst.: 9,1 ccm N (über 33 proz. KOH) (18°, 752 mm).

$C_{23}H_{24}O_4N_2$ (392,21)

Ber.: C 70,37; H 6,17; N 7,14.

Gef.: C 70,47; H 6,37; N 6,97.

Gef.: C 70,41; H 6,24.

Schmelzpunkt 171—172° (korr.). Das Hydrazid löst sich leicht in warmem Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzol, sehr schwer in heißem Wasser, Chloroform, Aether und Petroläther. Es kristallisiert aus heißem verdünntem Alkohol in langen Prismen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid die bekannte tiefrot-violette Färbung der Phenylhydrazide.

Die Bildung des Phenylhydrazides entspricht der von R. Pschorr und H. Einbeck[24] beobachteten Entstehung von Melitotsäurehydrazid aus Hydrocumarin und Hydrazin.

Bildung des 5,7-Dioxy-4-phenyl-dihydrocumarins aus dem entsprechenden Cumarin.

Die Reduktion des von v. Kostanecki und Weber[25] beschriebenen 5,7-Dioxy-4-phenylcumarins gelingt leicht mit

24. Berichte d. D. Chem. Ges. 38, 2069 (1905).

25. Berichte d. D. Chem. Ges. 26, 2906 (1893).

Natriumamalgam. Eine Lösung von 2 g der Substanz in 16 ccm n-Natronlauge, die gelb gefärbt war, wurde allmählich mit 2½ prozentigem Natriumamalgam versetzt, stark geschüttelt und anfangs, als Erwärmung sich bemerkbar machte, gekühlt. Als 14 g Amalgam verbraucht waren, war die Flüssigkeit auch vollständig farblos. Es wurde aber noch ein Ueberschuß von Amalgam (30 g) zugegeben und etwa ½ Stunde weiter geschüttelt. Als die nun filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt wurde, blieb sie anfangs klar, aber beim Erhitzen trübte sie sich, und das anfangs ausfallende Oel begann schnell zu kristallisieren. Die Erscheinung hängt offenbar zusammen mit der Umwandlung der freien Trioxy-phenyl-hydrozimtsäure in das Hydrocumarin. Um sie vollständig zu machen, wurde 5 Minuten bis zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und die Kristallmasse abgesaugt. Ausbeute 1,7 g oder 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmalige Kristallisation aus verdünnter Essigsäure.

0,1552 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,3987 g CO_2, 0,0685 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256,10)

Ber.: C 70,28; H 4,72.

Gef.: C 70,06; H 4,94.

Das Präparat wurde sorgfältig mit der aus Zimtnitril erhaltenen Substanz verglichen und in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt (Mischschmelzpunkt), Form der Kristalle kein Unterschied gefunden. Ferner wurde daraus in der zuvor beschriebenen Weise die Diacetylverbindung hergestellt und auch hier dieselbe Uebereinstimmung und Zusammensetzung (Gef.: C 67,18; H 4,89) Schmelzpunkt und Löslichkeit gefunden.

Bildung von 5,7-Dioxy-4-phenyl-cumarin aus Phloroglucin und Phenylpropiolsäureester.

3 g Phenylpropiolsäure-äthylester werden mit 2,4 g trocknem Phloroglucin, 1,5 g trocknem gepulvertem Chlorzink und 7 ccm Eisessig kurz aufgekocht, bis Lösung eingetreten ist und dann im Wasserbad auf 100° erhitzt.

Wenn hierbei starke Abscheidung eintritt, löst man wieder durch kurzes Aufkochen. Zum Schluß ist die Flüssigkeit hell rotbraun gefärbt. Sie wird mit Wasser versetzt, wobei ein Oel ausfällt, das beim Kochen des Gemisches und Abkühlen völlig kristallinisch erstarrt. Die Ausbeute betrug nach 4stündigem Erhitzen 1,4 g, nach 8 Stunden 2,4 und nach 15 Stunden 3 g. Das ziemlich stark gefärbte Rohprodukt wird in etwa 12 Teilen Wasser mit Alkali gelöst, 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann auf 0° abgekühlt und vorsichtig angesäuert. Wird die vom ausgeschiedenen dunkelroten Harz sofort abfiltrierte Lösung erhitzt, so fällt bald das zurückgebildete Cumarin als hellgelbe Kristallmasse aus. Ausbeute etwa 80% des Rohprodukts. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man lange, farblose Nadeln.

0,1016 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,2633 g CO_2, 0,0365 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_4$ (254,08)

Ber.: C 70,84; H 3,97.

Gef.: C 70,68; H 4,02.

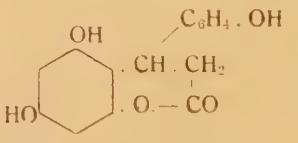
Das Präparat wurde verglichen mit dem Produkt, das aus Benzoylessigester dargestellt war und kein Unterschied gefunden. Den Schmelzpunkt fand man ebenso wie die Entdecker bei 234—235° (korr. 238—239°). Die Kondensation des Benzoylessigesters mit dem Phloroglucin, die von Kostanecki und Weber etwas zu knapp beschrieben wurde, geht unter obigen Bedingungen fast in der

gleichen Weise vonstatten. Die Ausbeute an Rohprodukt war etwas größer. Aber dieser Vorteil geht wieder verloren durch die stärkere Verunreinigung.

Angesichts dieser Aehnlichkeit der Wirkung lag der Gedanke nahe, daß der Phenylpropiolsäureester bei dem Vorgang zuerst in Benzoylessigester verwandelt wird, wie das durch konzentrierte Schwefelsäure so leicht geschieht. Man hat deshalb Phenylpropiolsäureester mit Chlorzink und Eisessig ohne Phloroglucin 4 Stunden auf 100° erhitzt, konnte aber in dem der Menge nach fast völlig wiedergewonnenen Oel den Benzoylessigester nicht sicher nachweisen, obschon seine Isolierung wegen der Löslichkeit in kaltem verdünntem Alkali leicht sein müßte. Jedenfalls war bei weitem der größte Teil des Phenylpropiolesters unverändert geblieben.

Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß der Phenylpropiolester direkt mit dem Phloroglucin reagiert, und daß damit eine weitere Bildungsweise solcher Cumarine aus Phloroglucin gegeben ist. Ob das Verfahren auch auf andere Phenole anzuwenden ist, ist nicht geprüft worden.

5,7-Dioxy-4-p-oxyphenyl-dihydrocumarin.



1,7 g p-Cumarsäurenitril und 1,5 g trocknes Phloroglucin wurden in 15 ccm trocknem Aether gelöst. 0,4 g gepulvertes Chlorzink zugesetzt und nach Abkühlung in einer Kältemischung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach

etwa ½ Stunde begann die Abscheidung einer amorphen zähen Masse, die allmählich körnig wurde. Nach 1½ Stunde war schon ein dicker orangegelber Niederschlag entstanden. Das Gemisch blieb unter zeitweisem Durchrühren 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann wurde der Aether abgegossen und die teilweise körnige, teilweise zähflüssige Masse mit Aether gewaschen, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

Dieses Rohprodukt ist ein Gemisch. Es löst sich aber zum größeren Teil beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, und das Filtrat gibt dann beim Erhitzen auf dem Wasserbad eine starke Kristallisation des Dihydrocumarins. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß in dem Rohprodukt eine erhebliche Menge eines Hydrochlorids, wahrscheinlich von einem Imidoäther, vorhanden ist. Zur Darstellung des Dihydrocumarins ist seine Isolierung aber nicht nötig. Das Rohprodukt wurde vielmehr mit etwa 15 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, wobei zuerst ein großer Teil sich löst, während Oel zurückbleibt und dann bald nachher eine starke Kristallisation beginnt. Schließlich wurde abgekühlt, die Masse filtriert und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1,9 g. Durch Umkristallisieren aus heißem, sehr verdünntem Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, wurde 1 g farbloses reines Präparat erhalten.

0,1098 g Subst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0,2656 g CO_2, 0,0457 g H_2O. — 0,1387 g Subst.: 0,3364 g CO_2, 0,0561 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_5$ (272,1)

Ber.: C 66,15; H 4,45.

Gef.: C 65,97; H 4,66.

Gef.: C 66,15; H 4,53.

Die Substanz hat keinen richtigen Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich von 260° an und schmilzt gegen 270° zu einer dunklen Flüssigkeit.

Sie löst sich in heißem Wasser ziemlich schwer und kristallisiert daraus leicht, meist in sehr feinen Nadeln. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Essigäther und Aceton, dagegen recht schwer in Benzol, Aether und Petroläther. Von verdünnten kalten Alkalien wird sie leicht aufgenommen und daraus, wenn die Lösung nicht so verdünnt ist, durch Kohlensäure gefärbt. Die rasch abgekühlte wässrige Lösung gibt mit Bromwasser sofort einen farblosen Niederschlag, der aus Aether leicht kristallisiert.

Die Substanz hat den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung wie das von O. Hesse[26] beschriebene Protophyscihydron, das aber einer ganz anderen Gruppe anzugehören scheint.

26. Ann. d. Chem. 284, 188 (1895).

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität zu Berlin von Februar 1916 bis April 1917 auf Anregung und unter Leitung Seiner Exzellenz des Herrn Wirklichen Geheimrats Professor Dr. Emil Fischer ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Seiner Exzellenz meinen ergebensten Dank für seine dauernde Unterstützung und sein gütiges Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, auszusprechen.

Auch seinem Assistenten Herrn Dr. Max Bergmann bin ich für seine bereitwillige Unterstützung in Dankbarkeit verbunden.

Lebenslauf.

Ich, Osman Nouri, wurde in Konstantinopel am 5. Mai 1885 als Sohn des Richters Ali Risa und seiner Frau Dilber Fatme geboren. Ich bin türkischer Staatsangehöriger und mohamedanischen Glaubens. Meine Vorbildung erhielt ich im staatlichen Lyceum in Konstantinopel. Im Jahre 1905 bestand ich dort das Schlußexamen. Vier Jahre später sollte ich von den Militärbehörden zur weiteren Ausbildung nach Deutschland geschickt werden. Infolge politischer Umwälzungen konnte dies jedoch erst 1912 geschehen. Ich bezog die Universität Berlin und bestand im Jahre 1914 das Verbandsexamen. Mit dem Kriegsausbruch wurde ich zurückgerufen. Nach Wiedereröffnung des Verkehrsweges mit Deutschland setzte ich 1916 meine Ausbildung in der Universität Berlin fort und vollendete 1917 unter Leitung Sr. Exzellenz Herrn Wirkl. Geheimrats Professor Emil Fischer meine chemische Dissertation über „Synthese des Phloretins usw."

Ich besuchte Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten: Biedermann, Diels, Gabriel, Knopp, Pariselle, Paszkowski, Riehl, Rubens, Stähler, Wichelhaus. Allen diesen Herren bin ich zu Dank verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 20. Dezember 1917.